

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09045960 A

(43) Date of publication of application: 14 . 02 . 97

(51) Int. Cl

H01L 33/00

C30B 25/18

C30B 29/40

H01L 21/205

(21) Application number: 07192075

(71) Applicant: NEC CORP

(22) Date of filing: 27 . 07 . 95

(72) Inventor: FURUSHIMA YUJI

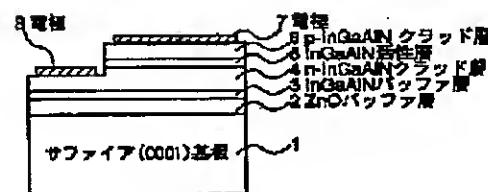
(54) SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT
AND FABRICATION THEREOF

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To fabricate a highly reliable high luminance short wave semiconductor light emitting element inexpensively at high yield by improving the crystallinity and surface smoothness of a gallium nitride based compound semiconductor.

SOLUTION: In a semiconductor light emitting element comprising at least one $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ layer 3 ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) formed on a sapphire or Si substrate 1, a ZnO buffer layer 2 which can be lattice matching the $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ layer 3 is grown on the surface of substrate 1.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(9)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-45960

(43) 公開日 平成9年(1997)2月14日

(51) Int.Cl. [*]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 33/00			H 01 L 33/00	B
C 30 B 25/18			C 30 B 25/18	
29/40	5 0 2	7202-4G	29/40	5 0 2 H
H 01 L 21/205			H 01 L 21/205	

審査請求 有 請求項の数6 OL (全5頁)

(21) 出願番号 特願平7-192075

(22) 出願日 平成7年(1995)7月27日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 古嶋 裕司

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

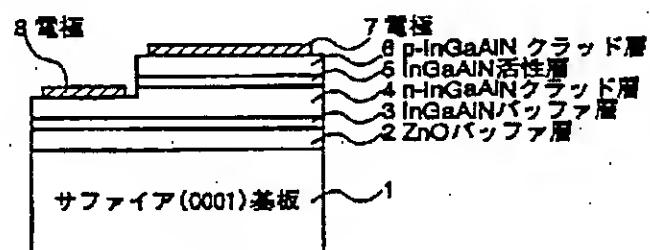
(74) 代理人 弁理士 菅野 中

(54) 【発明の名称】 半導体発光素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性及び表面平滑性を改善し、信頼度の高い高輝度短波長半導体発光素子を歩留り良く安価に供給する。

【解決手段】 サファイア基板あるいはSi基板1上に形成された $In_xGa_{1-x}N$ (但し $0 \leq x \leq 1$,
 $0 \leq x+y \leq 1$) 層3を少なくとも1層含む半導体発光素子であって、基板1の表面に $In_xGa_{1-x}N$ 層3と格子整合が可能な ZnO バッファ層2を成長させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 サファイア基板上に形成された $In_xGa_{1-x-y}N$ (但し $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) 層を少なくとも1層含む半導体発光素子であって、前記サファイア基板表面に堆積された ZnO バッファ層を含むことを特徴とする半導体発光素子。

【請求項2】 前記 ZnO バッファ層に接して、100°C以下の低温で堆積した $In_xGay_{1-x-y}N$ (但し $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) バッファ層を含むことを特徴とする請求項1に記載の半導体発光素子。

【請求項3】 サファイア基板上に ZnO バッファ層を形成し、その後 $In_xGay_{1-x-y}N$ (但し $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) 層を少なくとも1層含むエピタキシャル層を形成することを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

【請求項4】 シリコン基板上に形成された $In_xGay_{1-x-y}N$ (但し $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) 層を少なくとも1層含む半導体発光素子であって、前記シリコン基板表面に堆積された ZnO バッファ層を含むことを特徴とする半導体発光素子。

【請求項5】 前記 ZnO バッファ層に接して、100°C以下の低温で堆積した $In_xGay_{1-x-y}N$ (但し $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) バッファ層を含むことを特徴とする請求項4に記載の半導体発光素子。

【請求項6】 シリコン基板上に ZnO バッファ層を形成し、その後 $In_xGay_{1-x-y}N$ (但し $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) 層を少なくとも1層含むエピタキシャル層を形成することを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光計測器の光源、光情報記録用光源もしくは光情報処理用光源である半導体発光素子およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 青色ならびに緑青色半導体発光素子に用いる材料として、一般式が $In_xGay_{1-x-y}N$ (但し $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) 以下単に $InGaAlN$ という) で表される III族窒化物半導体が注目されているが、III族窒化物半導体 InN , GaN , AlN , $InGaAlN$ では大型のバルク単結晶が成長できないため、従来サファイア ($\alpha-Al_2O_3$) を基板として用いたエピタキシャル成長が一般に行われてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらサファイアと $InGaAlN$ の間の 1.1 ~ 2.3% という大きな格子不整合と両者の化学的性質の違いにより生じる界面エネルギーのために、サファイア基板上に直接成長した In

20

30

40

50

$GaAlN$ は顕著な三次元成長を起こし、表面形態の平坦化及び結晶性の向上が難しく、電気的特性及び光学的特性の向上の妨げとなっている。この結果サファイア基板上に作製した $InGaAlN$ 発光素子は十分な発光効率や素子寿命を得ることができず、光計測器の光源、光情報記録用光源もしくは光情報処理用光源として用いるには必ずしも十分でないという問題があった。

【0004】 これに対してサファイア基板上に AlN のバッファ層を成長させる方法 (特開平2-229476) や $Ga_xAl_{1-x}N$ (但し $0 < x \leq 1$) で示されるバッファ層を低温で成長させる方法 (特開平4-297023) が提案されている。

【0005】 しかしながら、これらのバッファ層はサファイア基板と完全には格子整合しないため、基板・バッファ層界面の格子不整合に起因する不整合転位を十分に少なくすることができず、さらなる結晶性の改善と $InGaAlN$ 発光素子の発光効率及び素子寿命の向上は困難であった。

【0006】 一方 $InGaAlN$ の混晶比を選ぶことによって格子整合系でのエピタキシャル成長が可能な ZnO , MnO , $MgAl_2O_4$, MgO , CaO 等の酸化物単結晶基板を用いる方法 (特開平4-209577, 特開平4-236478) や、 ZnO 単結晶基板上にホモエピタキシャル成長した ZnO バッファ層を導入する方法 (特開平5-283744) も提案されている。

【0007】 しかしながら、 ZnO , MnO , $MgAl_2O_4$, MgO , CaO 等は大型のバルク単結晶の成長が困難であり、 $InGaAlN$ 発光素子を安価に大量生産するための基板として用いるには不適当である。また、これらの酸化物基板は酸やアルカリに対する溶解度が高く、信頼度の高い半導体発光素子を安価に大量生産するための基板として使用するには化学的安定性の点でも問題がある。

【0008】 本発明の目的は上記のような問題点を排除するためになされたものであり、安価に比較的大型のバルク結晶を得ることが可能なサファイア基板あるいはシリコン (Si) 基板上に成長させる $InGaAlN$ の結晶性を向上し、発光効率ならびに素子寿命の良好な半導体発光素子及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明はサファイア基板あるいはシリコン (Si) 基板上に形成された $In_xGay_{1-x-y}N$ (但し $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) 層を少なくとも1層含む半導体発光素子であって、前記サファイア基板あるいはSi基板に接して形成されたバッファ層が ZnO からなることを特徴とする半導体発光素子を発明の要旨とするものである。ここで ZnO バッファ層はサファイア基板あるいはSi基板上にエピタキシャル成長した単結晶薄膜であることが望ましいが、結晶表面をエッティングした際

に $1 \times 10^8 / \text{cm}^2$ 以下の欠陥に起因するピットが見出せる程度の多結晶の混じった単結晶薄膜でも良い。

【0010】ここで ZnO をバッファ層として導入することにより InGaAlN のエピタキシャル成長膜の結晶性を向上することができる理由をより詳細に説明しておく。 InGaAlN 及び InGaAlN の結晶成長基板として良く用いられるサファイア ($\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$) はともに六方晶系の結晶構造を有するが、 InGaAlN の結晶構造はウルツ型、サファイアはコランダム型であり、両者は等価ではない。

【0011】また GaN , AlN , InN に関して、横軸に格子定数、縦軸にバンドギャップ(禁制帯幅)をとってプロットすると図1に示したようになり、ここで混晶系におけるペガード則を仮定すると、3つの2元系半導体 GaN , AlN , InN を適当な比率で混合することにより、同図中実線で囲まれた三角形内の領域においての格子定数とバンドギャップを実現することができる。

【0012】一方、図中点線で示した直線 L_1 はサファイアの格子定数 2.75 \AA のラインであるが、 InGaAlN との格子不整合は $11\sim23\%$ にも及ぶ。このようにサファイア基板に接して良好な InGaAlN エピタキシャル成長層を形成することは両者の結晶構造及び格子定数の大きな違いのために極めて難しいものとなっている。また六方晶系ダイヤモンド構造を有する Si の (111) 面を InGaAlN の結晶成長基板として使用する場合、 Si (111) 上での2次元格子の格子間距離は 3.84 \AA と InGaAlN との格子不整合は $9\sim25\%$ と大きく、両者の結晶構造の大きな違いもあって、 Si 基板に接して良好な InGaAlN エピタキシャル成長層を形成することは極めて困難である。

【0013】一方本発明においてバッファ層として導入した ZnO の結晶構造は InGaAlN と同じウルツ型で、しかもその格子定数は 3.25 \AA と図1中は線 L_2 に示すように適当な混晶比の InGaAlN と格子整合が可能である。このため ZnO 上に結晶性の良好な InGaAlN エピタキシャル膜を作製することは比較的容易なものとなる。

【0014】また ZnO は $300\sim700^\circ\text{C}$ という比較的低温でもサファイア基板あるいは Si 基板に極めて結晶性に優れたエピタキシャル単結晶薄膜を、さらに Si 基板上に形成した Si 酸化膜やガラス基板等の非晶質上にも結晶性に優れた c 軸配向多結晶薄膜を成長することが可能であるという特徴を有している。

【0015】本発明においてバッファ層として導入した ZnO は、従来サファイア基板上に InGaAlN を成長させる際のバッファ層として用いられている AlN や GaN と比較すると、サファイア基板あるいは Si 基板上にエピタキシャル成長することの容易さ、ならびに、サファイア基板あるいは Si 基板上に得られるエピ

タキシャル成長膜の結晶性の良さの点で大きく異なっている。

【0016】このことは種々の基板上に成長した ZnO 薄膜がその優れた結晶性、電気的特性、表面平滑性から低損失の表面弹性波フィルタとして実用化されており、またその優れた光学的性質から、低損失の光導波路を形成し、音響光学効果、電気光学効果や非線形光学効果等を利用した機能素子としての実用化の研究が行われているといった事からも明らかである。

【0017】このように種々の基板上に作製した ZnO 単結晶薄膜、あるいは c 軸配向膜はバルク単結晶に匹敵する優れ多結晶性を有し、かつ表面平滑性に優れた薄膜が比較的安価で大型の基板上に形成することが可能であるため、 InGaAlN との格子不整合が小さいものの大型のバルク単結晶を得ることが困難な ZnO , MnO , MgAl_2O_4 , MgO , CaO 等の単結晶基板を用いざとも、結晶性に優れた格子整合系での InGaAlN エピタキシャル成長が可能となる。

【0018】本発明においては、化学的に安定かつ、大型で高品質なバルク単結晶を安価に得ることができるサファイア基板あるいは Si 基板上に、 $\text{In}_{x}\text{Ga}_{y}\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) と格子整数が可能な ZnO バッファ層を導入することにより、 InGaAlN のエピタキシャル成長膜の格子不整合転位を低減し、高効率・長寿命の高輝度短波長発光素子を安価に大量生産することが可能となる。

【0019】

【発明の実施の形態】次に、本発明について図面を参照して詳細に説明する。なお実施形態は一つの例示であつて、本発明の精神を逸脱しない範囲で、種々の変更あるいは改良を行いうることはいうまでもない。

【0020】(実施形態1) 図2は本発明の実施形態1を説明する図であり、発光素子の断面を示したものである。本発光素子はサファイア (0001) 基板1の表面に成長した膜厚 500 \AA の ZnO (0001) エピタキシャル単結晶薄膜バッファ層2、膜厚 200 \AA の InGaAlN の低温成長バッファ層3、膜厚 $5 \mu\text{m}$ の Si ドープn型低抵抗 InGaAlN クラッド層4、膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ のアンドープ InGaAlN 活性層5、膜厚 $2 \mu\text{m}$ の Mg ドープp型 InGaAlN クラッド層6、p型クラッド層のオーミック電極7、n型クラッド層のオーミック電極8からなる。

【0021】ここに示した InGaAlN バッファ層3、n型クラッド層4、活性層5及びp型クラッド層6は ZnO に格子整合し、かつ InGaAlN バッファ層3及びクラッド層4、6のバンドギャップエネルギーが活性層5のバンドギャップよりも 0.3 eV 以上大きくなるように組成を選んだ。

【0022】この結果、活性層5の屈折率はバッファ層3及びクラッド層4、5の屈折率よりも1割程度大きくな

なり、キャリア及び光子を効率的に活性層5に閉じ込めることが可能となる。電極7に正の電圧を、電極8に負の電圧を加えると活性層は440 nmの波長で発光し、その外部量子効率は2.7%であった。

【0023】次に有機金属化合物気相成長法（以下MO CVD法という）を用いて本実施形態の素子の結晶成長を行う方法について説明する。まず、予め洗浄されたサファイア基板1を反応容器内のサセプタに設置し、還元雰囲気中で高周波加熱等によりサセプタを1000°C以上に加熱して基板上の酸化物を除去する。

【0024】その後サセプタ温度を600°C前後まで徐冷し、反応容器内に反応ガスを供給し、まずサファイア（0001）基板1上にZnO（0001）単結晶薄膜バッファ層2を500 Åエピタキシャル成長させる。ZnOバッファ層をエピタキシャル成長させる際のサセプタ温度は本実施形態では600°Cとしているが、300~700°Cの範囲内が望ましい。300°Cより低い成長温度では良好なZnO単結晶薄膜をエピタキシャル成長するには不十分であり、逆に700°Cよりも高い成長温度では表面平滑性が損なわれて、バッファ層としては不適当となる。

【0025】またZnOバッファ層2の膜厚は100 Å以上5000 Å以下が望ましい。ZnOバッファ層の膜厚が100 Åよりも小さくなるとサファイア基板とIn GaA1Nの格子不整合を緩和するバッファ層としての働きが十分に得られず、また5000 Åよりも大きくなるとZnOバッファ層の表面平滑性の悪化に伴い、バッファ層上に形成するInGaA1N結晶の表面平滑性及び結晶性が悪くなる傾向にある。

【0026】ZnOバッファ層2の成長後、InGaA1N成長用の反応ガスを反応容器内に供給するが、In GaA1Nクラッド層及びInGaA1N活性層をエピタキシャル成長するために必要な1000°C前後の高温でZnOバッファ層がNの供給源となるNH₃ガス等の還元雰囲気中にさらされると、ZnO表面から酸素が脱離してしまい、ZnOバッファ層表面の結晶配列が悪化し、バッファ層上に形成するInGaA1Nの結晶性が悪くなる傾向がある。

【0027】このため、先ずサセプタ温度を600°C前後に保持、あるいは400°C前後まで降温した後にZnOバッファ層表面にInGaA1Nバッファ層3を200 Å程度成長させる。この低温成長InGaA1Nバッファ層の厚さは50~2000 Å程度が望ましく、In GaA1Nバッファ層の厚さが50 Åよりも小さくなるとやはりバッファ層としての作用が不十分となり、逆に2000 Å以上では表面平滑性の悪化によりその上に高温成長するInGaA1Nエピタキシャル層の結晶性が悪化する傾向にある。

【0028】その後サセプタ温度を1000°C前後に加熱し、膜厚5 μmのSiドープn型InGaA1Nクラ

ップ層4、膜厚0.5 μmのアンドープInGaA1N活性層5、膜厚2 μm Mgドープp型InGaA1Nクラッド層6を順次エピタキシャル成長させる。これらの結晶成長に用いる反応ガスとしては、ジエチルジンク（DEZ）、トリメチルインジウム（TMI）、トリメチルガリウム（TMG）、トリメチルアルミニウム（TMA）等の有機金属や、窒素原料としてのNH₃等を用いることができるが、ハイランド化物その他の金属原料及びN₂H₂や有機アミン等のその他の窒素原料を用いても同様の効果が得られる。

【0029】またキャリアガス、バーリングガスとしてH₂やN₂を用いることができるが、これに替えてHeやAr等の不活性ガスを用いても良く、ドーパント材料もSiやMgに限定されるものではない。

【0030】上記の実施形態では結晶成長方法としてMO CVD法を用いた場合について説明したが、分子線エピタキシー法（MBE法）等、他の結晶成長法を用いてもZnOバッファ層を導入することにより結晶性の良いInGaA1Nを得ることができる。また、ZnOバッファ層の成長とInGaA1Nの成長を異なる結晶成長方法、あるいは異なる結晶成長装置で別々に行っても構わない。

【0031】（実施形態2）図3は本発明の実施形態2に係る発光素子の断面を示したものである。本発光素子はn型低抵抗Si（111）基板9の表面に成長した膜厚1000 ÅのAlドープZnO（0001）エピタキシャル単結晶薄膜低抵抗バッファ層10、膜厚200 ÅのSiドープInGaA1N低温成長バッファ層11、膜厚2 μmのSiドープn型低抵抗InGaA1Nクラッド層4、膜厚0.5 μmのアンドープInGaA1N活性層5、膜厚2 μmのMgドープp型InGaA1Nクラッド層4、p型クラッド層のオーミック電極7、n型Si基板のオーミック電極12からなる。

【0032】本実施形態の素子においてもInGaA1Nバッファ層3、n型クラッド層4、活性層5及びp型クラッド層6はZnOに格子整合し、かつInGaA1Nバッファ層11及びクラッド層4、6のバンドギャップエネルギーが活性層5のバンドギャップよりも0.3 eV以上大きくなるように組成を選び、キャリア及び光子を効率的に活性層5に閉じ込めることを可能としている。

【0033】また本実施形態においてはZnOバッファ層10及びInGaA1N低温成長バッファ層11はそれぞれAl、Siをドープすることにより低抵抗化し、n型低抵抗Si基板9に直接n電極12を設けることを可能としている。

【0034】これにより従来サファイア基板を用いた場合基板の極めて高い絶縁性のために、本発明の実施形態1の如くp型InGaA1Nクラッド層6、InGaA1N活性層5及びn型InGaA1Nクラッド層4の一

部をエッティング除去し、n型クラッド層4にオーミック電極13を作製する必要があることに比べ、n電極の作製工程を大幅に簡略化することが可能となる。電極7に正の電圧を、電極12に負の電圧を加えると活性層は440 nmの波長で発光し、その外部量子効率は2.5%とサファイア基板を用いた場合とほとんど遜色のない高効率発光が得られた。

【0035】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、サファイア基板上に極めて結晶性の良好なエピタキシャル単結晶薄膜を得ることができ、しかもInGaAlNと格子整合可能なZnOをバッファ層として導入したため、格子整合系でのエピタキシャル成長が可能ではあるが大型のバルク単結晶を作製することが困難なZnO, MnO, MgAl₂O₄, MgO, CaO等の酸化物単結晶基板を用いなくとも比較的安価で大型の基板が入手可能なサファイア基板上に作製するInGaAlNエピタキシャル薄膜の結晶性を向上することができる。これにより、発光効率ならびに素子寿命の良好なInGaAlN半導体発光素子を安価に提供することができる。

【0036】またInGaAlNと格子整合が可能なZnOは極めて高品質大口径の結晶基板が安価に入手可能なSi基板上においても、結晶性の良好な単結晶薄膜を作製することが可能であるため、Siを基板としても結晶性の良好なInGaAlNエピタキシャル薄膜を得る

ことができる。これにより、発光効率ならびに素子寿命の良好なInGaAlN半導体発光素子をより安価に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】III族窒化物化合物半導体とその混晶のバンドギャップと格子定数を示す図である。

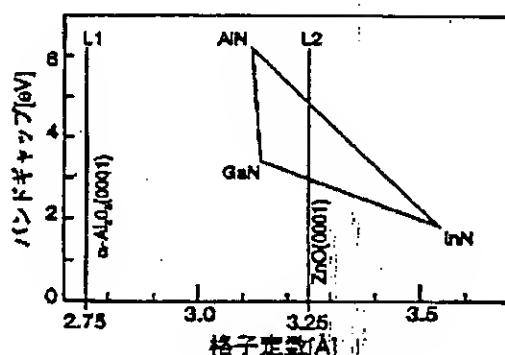
【図2】本発明の実施形態1におけるダブルヘテロ半導体発光素子の構成を示す断面図である。

【図3】本発明の実施形態2におけるダブルヘテロ半導体発光素子の構成を示す断面図である。

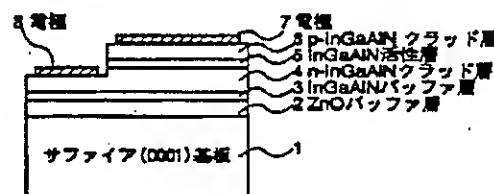
【符号の説明】

- 1 サファイア(0001)基板
- 2 ZnO(0001)単結晶薄膜バッファ層
- 3 InGaAlN低温成長バッファ層
- 4 n型InGaAlNクラッド層
- 5 InGaAlN活性層
- 6 p型InGaAlNクラッド層
- 7 p型クラッドのオーミック電極
- 8 n型クラッドのオーミック電極
- 9 n型低抵抗Si(111)基板
- 10 Alドープ低抵抗ZnO(0001)単結晶薄膜バッファ層
- 11 SiドープInGaAlN低温成長バッファ層
- 12 n型Si基板のオーミック電極

【図1】



【図2】



【図3】

